

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-234771

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/46

H01G 4/12

(21)Application number : 2001-027920

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.2001

(72)Inventor : HATTORI KOJI  
MIYOSHI TOSHIYUKI

(54) OXIDE POWDER HAVING TETRAGONAL PEROVSKITE STRUCTURE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, DIELECTRIC CERAMIC AND MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an oxide powder having a tetragonal perovskite structure, capable of thinning each dielectric ceramic layer in a multilayer ceramic capacitor and capable of imparting satisfactory ferroelectricity to the capacitor.

SOLUTION: An oxide powder having a cubic perovskite structure synthesized by a wet process is heat-treated under  $\leq 6 \times 10^3$  Pa pressure to obtain the objective oxide powder having a tetragonal perovskite structure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-234771

(P2002-234771A)

(43)公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D 4 G 0 3 1
H 0 1 G 4/12	3 4 9	H 0 1 G 4/12	3 4 9 5 E 0 0 1
	3 5 8		3 5 8
	3 6 1		3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-27920(P2001-27920)

(22)出願日 平成13年2月5日(2001.2.5)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 服部 康次

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 三好 利幸

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末およびその製造方法、誘電体セラミックならびに積層セラミックコンデンサ

(57)【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層の薄層化を図りかつ十分な強誘電性を与えることを可能にする、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】 湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を、 $6 \times 10^3$  Pa以下の圧力で熱処理することによって、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得る。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を湿式法によって合成する工程と、前記立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を、 $6 \times 10^3$  Pa以下の圧力で熱処理する工程とを備える、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】 前記湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒子径は、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法。

【請求項3】 前記熱処理する工程において、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度が適用される、請求項1または2に記載の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の製造方法によって得られ、かつ粒子径が $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末。

【請求項5】 ペロブスカイト構造のa軸とc軸の比である $c/a$ 軸比が、 $1.003$ 以上である、請求項4に記載の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末。

【請求項6】 一般式： $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.15$ ）で表わされる、請求項4または5に記載の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末。

【請求項7】 請求項4ないし6のいずれかに記載の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を主成分とする粉末を焼成して得られた、誘電体セラミック。

【請求項8】 複数の積層された誘電体セラミック層および前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む、積層体と、前記内部電極の特定のものに電気的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成される外部電極とを備え、前記誘電体セラミック層は、請求項7に記載の誘電体セラミックからなる、積層セラミックコンデンサ。

【請求項9】 前記内部導体は、卑金属を導電成分として含む、請求項8に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項10】 前記内部電極間に介在する前記誘電体セラミック層の厚みは、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下である、請求項8または9に記載の積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末およびその製造方法、誘電体セラミックならびに積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層の薄層化を図りかつ十分な強誘電性を示し得るようになるための改良に関するものである。

2

## 【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサの小型化および低コスト化が進み、そこに備える誘電体セラミック層の厚みについては、 $3 \mu\text{m}$ 近くまで薄層化が進行し、また、内部電極のための材料としても、銅、ニッケルなどの卑金属が使用されるようになってきている。近年では、薄層化がさらに進行し、誘電体セラミック層の厚みが $1 \mu\text{m}$ 程度またはそれ以下のものも開発されている。

【0003】 ところが、このように誘電体セラミック層が薄層化してくると、誘電体セラミック層にかかる電界が高くなり、電界による誘電率の変化が大きい誘電体をセラミック層の材料として使用することには問題がある。また、誘電体セラミック層の薄層化に伴い、当該セラミック層の厚み方向でのセラミックの結晶粒子数が少なくなり、信頼性に対する問題も引き起こされる。

【0004】 このような状況に対応するため、セラミックの結晶粒子径を小さくすることによって、誘電体セラミック層の厚み方向でのセラミックの結晶粒子数を増やし、それによって、信頼性を高めることを可能にした誘電体セラミック材料が、たとえば、特開平9-241074号公報および特開平9-241075号公報において提案されている。また、特開平11-273985号公報や特開平11-273986号公報では、誘電体セラミック層の厚みを $1 \mu\text{m}$ 程度にまで薄層化することに対応できるチタン酸バリウム系の材料が提案されている。

【0005】 上述したチタン酸バリウム系のセラミック材料粉末は、小さな結晶粒子径を有するセラミックとするため、小さな粒子径のものとして用意されなければならないが、このように小さな粒子径のチタン酸バリウム系のセラミック材料粉末を得るため、加水分解法や水熱合成法などの湿式法によって合成されることが好ましい。

【0006】 ところが、湿式法で合成されたチタン酸バリウム系のセラミック材料粉末は、粒子内に水酸基が $0.2 \sim 3$ 重量%程度残留しており、粒子径は小さいが、立方晶であったり、正方晶であっても、ペロブスカイト構造の結晶格子のc軸とa軸の比、すなわち $c/a$ 軸比が小さく、コンデンサ用の材料として十分な強誘電性を示さないことがあるという問題がある。

【0007】 この問題を解決するため、合成されたチタン酸バリウム系のセラミック材料粉末を大気中で再熱処理することによって、水酸基を除去し、その結果、 $c/a$ 軸比が大きくなり、十分な強誘電性を示すチタン酸バリウム系セラミック材料粉末を得るようになることが行なわれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のように再熱処理を行なうことにより、チタン酸バリウム系セラミック材料粉末が粒成長するため、粒子径がたと

(3)

3

えば  $0.15 \mu\text{m}$  以下といった小さい粒子径のチタン酸バリウム系セラミック材料粉末を得ることが返って困難になるという別の問題に遭遇することがある。

【0009】また、このようなチタン酸バリウム系セラミックを誘電体セラミック層において用いた積層セラミックコンデンサでは、誘電体セラミック層の厚みをたとえば  $0.6 \mu\text{m}$  程度あるいはそれ以下にまで薄くすると、ショート不良が生じたり、その他の信頼性が低下するといった問題にも遭遇することがある。

【0010】そこで、この発明の目的は、上述のような問題を解決し得る誘電体セラミックを得るために有利に用いられる、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法およびその製造方法によって得られた酸化物粉末、この酸化物粉末を用いて作製された誘電体セラミック、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成された積層セラミックコンデンサを提供しようとするところである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明に係る正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法は、立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を湿式法によって合成する工程と、この立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を、 $6 \times 10^3 \text{ Pa}$  以下の圧力下で熱処理する工程とを備えることを特徴としている。

【0012】上述した湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒子径は、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0013】また、上述の熱処理する工程において、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲の温度が適用されることが好ましい。

【0014】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末にも向けられる。この酸化物粉末は、粒子径が  $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$  というように小さい。

【0015】上述した正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末において、ペロブスカイト構造の  $a$  軸と  $c$  軸の比である  $c/a$  軸比は、 $1.003$  以上であることが好ましい。

【0016】また、上述の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末は、一般式： $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.15$ ）で表わされる酸化物粉末に対して有利に適用される。

【0017】この発明は、また、上述したような正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を主成分とする粉末を焼成して得られた、誘電体セラミックにも向けられる。

【0018】また、この発明は、複数の積層された誘電体セラミック層およびこれら誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電気的に接続されるように

4

積層体の外表面上に形成される外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにも向けられる。この積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層が、上述の誘電体セラミックから構成される。

【0019】この発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極は、卑金属を導電成分として含むことが好ましい。

【0020】また、この発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極間に介在する誘電体層の厚みは、 $0.6 \mu\text{m}$  以下とされることが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【0022】積層セラミックコンデンサ1は、複数の積層された誘電体セラミック層2を有する積層体3とこの積層体3の第1および第2の端面4および5上にそれぞれ形成される第1および第2の外部電極6および7とを備えている。

【0023】積層体3の内部には、第1の内部電極8と第2の内部電極9とが交互に配置されている。第1の内部電極8は、第1の外部電極6に電気的に接続されるように、各端縁を第1の端面4に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成され、他方、第2の内部電極9は、第2の外部電極7に電気的に接続されるように、各端縁を第2の端面5に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成されている。

【0024】また、必要に応じて、外部電極6および7は、それぞれ、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni-Cu}$  合金等からなる第1めっき層10および11によって被覆され、さらに、これら第1のめっき層10および11上に、それぞれ、半田、錫等からなる第2のめっき層12および13が形成されてもよい。

【0025】このような積層セラミックコンデンサ1において、その積層体3に備える誘電体セラミック層2が、この発明に係る正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を主成分とする粉末を焼成して得られた誘電体セラミックから構成される。この正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末およびその製造方法の詳細については後述する。

【0026】また、内部電極8および9を形成するため、たとえば、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd-Ag}$  合金、 $\text{Ni}$  などを導電成分として含む導電性ペーストが用いられるが、コスト面から、 $\text{Ni}$  のような卑金属を用いることが望ましい。

【0027】また、外部電極6および7は、たとえば、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$  系ガラスフリットを含有する  $\text{Ag}$  ペーストを塗布し、これを還元性雰囲気中において焼き付けることによって形成されることができる。

(4)

5

【0028】なお、内部電極8および9ならびに外部電極6および7のための上述した材料は、特に限定されるものではない。たとえば、外部電極6および7の形成のために、内部電極8および9と同じ材料を用いることもできる。

【0029】前述した誘電体セラミック層2を構成する誘電体セラミックのための原料粉末となる正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末は、湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を、 $6 \times 10^3$  Pa以下の圧力で熱処理することによ

【0030】なお、上述の湿式法としては、たとえば、加水分解法や水熱合成法が知られているが、工業的には、生産性のより高い加水分解法を用いることが好ましい。

【0031】前述したように、熱処理するにあたって、 $6 \times 10^3$  Pa以下といった低い圧力を適用すれば、湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の表面や内部に残留する水酸基および原料塩の未分解物や副生成物をより低温で取り除くことが

【0032】熱処理する際の圧力が $6 \times 10^3$  Paより高いと、得られた正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末におけるペロブスカイト構造のa軸とc軸の比である $c/a$ 軸比が小さくなり、かつ、粒子径が大きくなるので好ましくない。

【0033】なお、熱処理することによって得られた正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒子径をより小さくするには、熱処理前の立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒子径も小さくすることが有効である。そのため、湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒子径は、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0034】また、立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を熱処理する際、 $6 \times 10^3$  Pa以下の圧力を適用すれば、この酸化物粉末の表面や内部に残留する水酸基および原料塩の未分解物や副生成物の除去のために、前述したように、それほど高温を付与する必要がなく、好ましくは、この熱処理工程において、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度が適用される。

【0035】この熱処理温度が $600^\circ\text{C}$ 未満であると、水酸基および原料塩の未分解物や副生成物の分解が十分に進まないことがあるばかりでなく、 $c/a$ 軸比が高くないことがあり、他方、 $1000^\circ\text{C}$ を超えると、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒成長や粒子同士の焼結が進行し、そのため、粒子径が大きくなってしまふことがある。

【0036】なお、熱処理を行なう温度および時間は、湿式法による立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物

6

粉末の合成に用いられた原料や熱処理時の圧力等によって、表面や内部に残留する水酸基および原料塩の未分解物や副生成物の分解温度が異なるので、特に限定されるものではない。しかしながら、このような熱処理を行なう温度および時間についての最適条件は、低圧力下での熱分析などに基づいて予め求めておくことが好ましい。

【0037】また、同一の湿式合成粉末を用いて、同一の圧力下で熱処理を行なうならば、熱処理温度が高くなるに従って、得られた正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の粒子径は大きくなるものの、 $c/a$ 軸比はより大きくなることがわかっている。

【0038】以上説明したような好ましい条件に基づいて、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得るようになれば、粒子径が $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ のものを得ることができる。

【0039】また、このようにして得られた正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末によれば、 $c/a$ 軸比を $1.003$ 以上とすることができ、これを用いて、積層セラミックコンデンサとして十分な強誘電性を示す誘電体セラミックを得ることができる。なお、 $c/a$ 軸比が $1.003$ 未満の場合には、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を用いて得られた誘電体セラミックの誘電性は、積層セラミックコンデンサとして用いるには十分でない。

【0040】より具体的には、この発明に従って製造される正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末は、たとえば、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.15$ ）で表わされるものである。

【0041】なお、この発明に係る正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末は、Aサイト原子とBサイト原子の比であるA/B比が1のもののみならず、使用の目的に応じて、たとえば $0.95 \sim 1.05$ のように、A/B比を変化させた正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末であってもよく、特に非還元性の正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得るためには、A/B比が $1.000 \sim 1.035$ の範囲にあることが好ましい。

【0042】正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を焼成して得られた誘電体セラミックは、この正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末に、必要とされる特性に応じて、希土類元素、Zr、Mn、Mg、Siなどの添加物を添加したり、あるいは、Si、B、Al、Mg、Liなどを成分とする焼結助剤を添加したりして作製された誘電体セラミックであってもよい。

【0043】以下に、この発明を、加水分解法によって合成した立方晶チタン酸バリウム粉末、すなわち、 $\text{Ba}_{1.002}\text{TiO}_3$ 粉末と $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ 粉末とを用いて、正方晶チタン酸バリウム粉末を製造しようとする具体的な実施例、ならびに、得られた正方晶チタン酸バリウムを用いて積層セラミックコンデンサを作

(5)

7

製しようとする具体的な実施例について説明する。

【0044】なお、これら実施例の説明において、表1ないし表3を参照するが、これら表1ないし表3において、試料1～10については、立方晶チタン酸バリウムとして $\text{Ba}_{1.002}\text{TiO}_3$ を用い、試料11～13については、 $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ を用いた。

【0045】まず、 $\text{Ba}_{1.002}\text{TiO}_3$ の組成を有するペロブスカイト構造の酸化物粉末を加水分解法によって合成した。得られた酸化物粉末は、表1の試料1～10において示すように、粒子径が12～52nmであり、ペロブスカイト構造の結晶中に多くの水酸基を含む立方晶ペロブスカイト構造を有する粉末であった。

【0046】次に、これら粉末を、表1の試料1～10において示す種々の圧力および熱処理温度で熱処理することによって、種々の粒子径および $c/a$ 軸比を有する $\text{Ba}_{1.002}\text{TiO}_3$ 粉末を得た。これら熱処理によって生成した粉末の凝集は、熱処理後において解砕した。

【0047】他方、上記と同様のプロセスを経て、 $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ の組成を有するペロブスカイト\*

8

\*ト構造の酸化物粉末を合成した。得られた酸化物粉末は、表1の試料11～13において示すように、粒子径が37～98nmであり、ペロブスカイト構造の結晶中に多くの水酸基を含む立方晶の粉末であった。

【0048】次に、これら粉末を、表1の試料11～13に示す種々の圧力および熱処理温度で熱処理することによって、種々の粒子径および $c/a$ 軸比を有する $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ 粉末を得た。これら熱処理によって生成した粉末の凝集は、熱処理後において、解砕した。

【0049】なお、上述の粒子径は、試料となる粉末を走査型電子顕微鏡による観察を行なうことによって測定したものである。また、 $c/a$ 軸比は、X線回折を行ない、その結果をリートベルト解析して、X線プロファイルのフィッティングを行うことによって精密化して格子定数を求めることによって算出した。

【0050】

【表1】

試料番号	加水分解後の粒子径(nm)	圧力(Pa)	熱処理温度(℃)	熱処理後の粒子径(nm)	c/a軸比
*1	12	$6 \times 10^4$	850	180	1.010
2	12	$6 \times 10^3$	850	71	1.007
3	12	$6 \times 10^2$	850	64	1.007
4	12	$6 \times 10^1$	850	58	1.006
5	12	$6 \times 10^0$	850	81	1.007
6	52	$6 \times 10^4$	700	63	1.003
7	52	$6 \times 10^3$	800	35	1.004
8	52	$6 \times 10^2$	900	117	1.008
9	52	$6 \times 10^1$	1000	146	1.008
10	52	$6 \times 10^0$	850	98	1.008
11	37	$6 \times 10^3$	800	92	1.008
12	98	$6 \times 10^2$	750	119	1.008
13	98	$6 \times 10^1$			

【0051】次に、表1に示した原料粉末としての熱処理後のチタン酸バリウム粉末に添加されるべき添加物として、Dy、Mg、Mn、ならびに(Si-Ba)を主成分とする焼結助剤を用意した。そして、上述した原料粉末としてのチタン酸バリウムを有機溶剤中に分散させた状態としながら、これら添加物を、それぞれ、有機溶剤に可溶なアルコキシド化合物として、チタン酸バリウム粉末に添加した。

【0052】なお、上述した各添加物を、有機溶剤に可溶な状態とするため、アルコキシドとするほか、アセチルアセトネートまたは金属石鹸のような化合物としてもよい。

【0053】次に、上述のようにチタン酸バリウム粉末および添加物を分散させている有機溶剤を蒸発乾燥し、さらに熱処理を施すことによって、有機成分を除去した。

【0054】次に、上述のように各添加物が添加された原料粉末の各試料に、ポリビニルブチラル系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加えて、ボールミルを用いて湿式混合することによって、セラミックスラリー

を作製した。

【0055】次に、このセラミックスラリーをドクターブレード法によってシート状に成形し、厚み0.8μmの矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【0056】次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを導電成分とする導電性ペーストを印刷し、積層セラミックコンデンサの内部電極を構成するための導電性ペースト膜を形成した。

【0057】次いで、セラミックグリーンシートを、上述の導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、生の積層体を得た。

【0058】次に、この生の積層体を、窒素雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}$  MPaの $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において1150℃の温度で2時間焼成した。これによって、焼結後の誘電体セラミック層を備える積層体を得られ、前述の導電性ペースト膜は内部電極を与える状態となった。

【0059】次に、焼成後の積層体の両端面上に、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ 系のガラスフリット

(6)

9

を含有するAgペーストを塗布し、窒素雰囲気中において600℃の温度で焼き付け、それによって、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成し、試料となる積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0060】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅が5.0mm、長さが5.7mm、厚さが2.4mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは0.5μmであった。ま \*

10

\*た、有効誘電体セラミック層の層数は5であり、1層あたりの対向電極面積は $16.3 \times 10^{-6} \text{m}^2$ であった。

【0061】次に、得られた積層セラミックコンデンサの各試料について、表2に示すように、「焼成後の結晶粒径」、「ショート不良発生率」、「誘電率」、「誘電損失」および「比抵抗」を求めた、

【0062】

【表2】

試料番号	焼成後の結晶粒径(nm)	ショート不良発生率	誘電率	誘電損失(%)	比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
*1	182	63/100	1200	11.7	13.2
2	77	0/100	760	2.5	13.2
3	70	0/100	750	2.4	13.1
4	66	0/100	740	2.2	13.0
5	88	1/100	800	2.8	13.1
6	95	1/100	800	2.8	13.1
7	88	0/100	790	2.6	13.1
8	97	0/100	810	2.9	13.2
9	123	5/100	860	3.2	13.2
10	148	8/100	970	4.3	13.1
11	105	1/100	840	2.9	13.1
12	99	0/100	800	3.1	13.2
13	121	4/100	960	3.8	13.1

【0063】表2において、「焼成後の結晶粒径」は、得られた積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの平均結晶粒径を、積層体の断面研磨面を化学エッチングし、走査型電子顕微鏡で観察することによって求めた。

【0064】「ショート不良発生率」については、得られた積層セラミックコンデンサの試料数に対するショート不良が発生した試料数の比率を示したものである。

【0065】また、「誘電率」については、試料となる積層セラミックコンデンサの静電容量(C)を自動ブリッジ式測定器を用いてJIS規格5102に従って測定し、求められた静電容量から誘電率( $\epsilon$ )を算出したものである。

【0066】また、「誘電損失」( $\tan \delta$ )は、自動ブリッジ式測定器を用いてJIS規格5102に従って測定したものである。

【0067】また、「比抵抗」については、絶縁抵抗計を用い、試料となる積層セラミックコンデンサに5Vの直流電圧を2分間印加して25℃での絶縁抵抗(R)を求め、この絶縁抵抗から算出したものである。

【0068】表1および表2において、試料番号に\*を付したものは、この発明の範囲から外れたものである。

【0069】表1に示すように、この発明の範囲内にある試料2~13によれば、加水分解法によって合成された粒子径12~98nmの立方晶チタン酸バリウム粉末を、 $6 \times 10^3$  Pa以下の圧力で、600~1000℃の範囲の熱処理温度をもって熱処理することによって、粒子径58~146nmの立方晶チタン酸バリウム

粉末を得ることができ、これら立方晶チタン酸バリウム粉末のc/a軸比を1.003以上とすることができ

る。【0070】したがって、このような立方晶チタン酸バリウム粉末をもって、積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成すれば、この誘電体セラミック層の厚みが0.5μmというように薄くされても、表2に示すように、ショート不良発生率が低く、十分な強誘電性を示す誘電体セラミック層を与えることができる。

【0071】これらに対して、この発明の範囲外の試料1によれば、加水分解法によって合成された立方晶チタン酸バリウム粉末の粒子径が12nmであっても、これを熱処理するにあたり、 $6 \times 10^3$  Paを超える $6 \times 10^4$  Paの圧力を適用しているので、熱処理後にあって、立方晶チタン酸バリウム粉末の粒子径が160nmにまで大きくなっている。そのため、誘電体セラミック層の厚みが0.6μmの積層セラミックコンデンサを作製したとき、ショート不良発生率が高くなり、また、誘電損失が大きくなっている。

【0072】次に、表1および表2に示した試料8に係る積層セラミックコンデンサについて、表3に示すように、「DCバイアス印加容量変化率」、「容量温度変化率」、「絶縁破壊電圧」および「平均寿命時間」を評価した。

【0073】

【表3】

(7)

11

12

試料 番号	DCバイアス印加 容量変化率 (%)	容量温度変化率		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	平均寿命時間 (時間)
		$\Delta C/C_{20}$ (%)	$\Delta C/C_{25}$ (%)		
8	-3.6	-9.7	-14.6	88	91

【0074】表3において、「DCバイアス印加容量変化率」は、試料となる積層セラミックコンデンサに対して、3kV/mmの直流バイアスを印加したときの静電容量の変化率を、バイアス印加なしを基準として求めたものである。

【0075】「容量温度変化率」については、温度変化に対する静電容量の変化率を求めたもので、20℃での静電容量を基準とした-25℃～+85℃の温度範囲での最大変化率( $\Delta C/C_{20}$ )と、25℃での静電容量を基準とした-55℃～+125℃の温度範囲での最大変化率( $\Delta C/C_{25}$ )とを示している。

【0076】「絶縁破壊電圧」は、試料となる積層セラミックコンデンサに対して、昇圧速度100V/秒で直流電圧を印加し、積層セラミックコンデンサが破壊に至った電圧を求めたものである。

【0077】「平均寿命時間」は、試料となる積層セラミックコンデンサに対して、150℃の温度にて5Vの直流電圧を印加して、絶縁抵抗の経時変化を測定し、絶縁抵抗値が $10^5 \Omega$ 以下になった時点を経済と判定し、平均寿命時間を評価したものである。

【0078】表3からわかるように、この発明の範囲内にある試料8によれば、信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0079】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法によれば、湿式法によって合成された立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を熱処理するにあたり、6×10

3Pa以下の比較的低い圧力を適用するので、たとえば600～1000℃の範囲の比較的低い温度によって熱処理されても、立方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の表面や内部に残留する水酸基および原料塩の未分解物や副生成物が効率的に除去され、そのため、粒成長が抑えられて、0.05～0.15 $\mu\text{m}$ といった小さい粒子径であり、かつc/a軸比が1.003以上と大きく、十分な強誘電性を示す、正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得ることができる。

【0080】したがって、この正方晶ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を用いて積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層を構成するようにすれば、誘電体セラミック層の厚みがたとえば0.6 $\mu\text{m}$ 以下と薄くなっても、積層セラミックコンデンサを問題なく製造することができ、そのため、小型で大容量の積層セラミックコンデンサを高い信頼性をもって実現することができる。

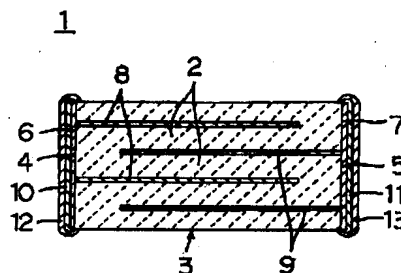
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 誘電体セラミック層
- 3 積層体
- 4, 5 端面
- 6, 7 外部電極
- 8, 9 内部電極

【図1】





(8)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA06 AA11 BA09 CA01  
CA03 CA04 GA03  
5E001 AB03 AC09 AD00 AE00 AE02  
AE03